



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Gebrauchsmuster**
⑩ **DE 297 22 840 U 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
C22 C 14/00
C 22 C 19/03
C 22 C 9/04

②1	Aktenzeichen:	297 22 840.4
②2	Anmeldetag:	24. 12. 97
④7	Eintragungstag:	12. 2. 98
④3	Bekanntmachung im Patentblatt:	26. 3. 98

DE 297 22 840 U 1

⑦3 Inhaber:
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 76133
Karlsruhe, DE

⑤4 Dünnschichtverbund

DE 297 22 840 U 1

24.12.97

Forschungszentrum
Karlsruhe GmbH
ANR 5661498

Karlsruhe, den 22. Dez. 1997
PLA 9792 Rü/he

Dünnschichtverbund

Dünnschichtverbund

Die Erfindung betrifft einen Dünnschichtverbund gemäß dem Oberbegriff des ersten Schutzanspruchs.

Ein solcher Dünnschichtverbund ist z. B. aus der Veröffentlichung von J. A. Walker, K. J. Gabriel und M. Mehregany: „Thin-film processing of TiNi shape memory alloy“, Sensors and Actuators, A21-A23 (1990) 243-246 bekannt. Bei diesem Dünnschichtverbund besteht die Schicht der Formgedächtnis-Legierung aus einer TiNi-Legierung und das Substrat aus Polyimid.

Ein weiterer Dünnschichtverbund, der ebenfalls aus einer TiNi-Legierung und einem Polyimid besteht, wird in der Veröffentlichung von Li Hou, T. J. Pence und David, S. Grummon: „Structure and Thermal Stability in Titanium-Nickel Thin Films Sputtered at elevated-Temperature on Inorganic and Polymeric Substrates“, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 360 (1995) 369-374 beschrieben.

In der Veröffentlichung von T. Kim, Quanmin Su und Manfred Wuttig: „Thermo-Mechanical Ni₅₀Ti₅₀/Si Composite Thin Film Switch“, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 360 (1995) 375-380 wird über einen Dünnschichtverbund berichtet, bei dem die Formgedächtnis-Legierung aus Ni₅₀Ti₅₀ und das Substrat aus Silicium oder 3C-SiC besteht.

P. Krulevitch, P. B. Ramsey, D. M. Makowiecki, A. P. Lee, M. A. Northrup und G. C. Johnson beschreiben einen Dünnschichtverbund mit einem Substrat aus Silicium, bei dem als Formgedächtnislegierung eine Legierung aus Nickel, Titan und Kupfer verwendet wird.

Die Verwendung von Titan-Nickel-Formgedächtnislegierungen auf einem Siliciumsubstrat für Mikroventile oder Aktoren für Mikroventile ist Gegenstand der Veröffentlichung von A. David Johnson und Eric. J. Shahoian.

Die genannten Dünnschichtverbunde weisen Nachteile auf. Silicium als Substratmaterial ermöglicht wegen seiner Sprödigkeit und seiner geringen Bruchzähigkeit nur relativ kleine Auslenkungen bzw. Krümmungen, so daß die entsprechenden Aktoren ihre Form bei geänderten Temperaturen nur in geringem Maße ändern. Ein Dünnschichtverbund mit einem Polyimid-Substrat weist aufgrund des kleinen E-Moduls von Polyimid kein Zweiwegverhalten auf und läßt sich deswegen nur durch Anwendung äußerer Kräfte zu Schaltvorgängen aktivieren.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, diesen Nachteilen abzuhelpfen und insbesondere einen Dünnschichtverbund der eingangs genannten Art vorzuschlagen, der größere Auslenkungen und ein Zweiwegverhalten ermöglicht.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch das im ersten Schutzanspruch gekennzeichnete Merkmal gelöst. In den weiteren Schutzansprüchen sind bevorzugte Ausgestaltungen des Dünnschichtverbundes beschrieben.

Erfindungsgemäß wird ein Dünnschichtverbund vorgeschlagen, der aus zwei parallel zueinander angeordneten Schichten besteht: einem Substrat aus einem Metall und einer Schicht einer Formgedächtnislegierung. Als Substrat wird bevorzugt ein Metall der IV., V. und VI. Nebengruppe des Periodischen Systems eingesetzt. Besonders bevorzugt werden die Metalle Chrom, Molybdän, Wolfram, Zirkonium, Hafnium, Tantal und Niob. Statt der reinen Metalle können auch Legierungen der genannten Metalle eingesetzt werden. Alternativ können als Substrat Metalle eingesetzt werden, die den Invar-Effekt zeigen. Bevorzugt wird insbesondere Kovar®, eine Fe-Ni-Co-Legierung. Die Dicke des Substrats beträgt vorzugsweise 1 µm bis 1 mm.

Als Formgedächtnis-Legierung kommt das an sich bereits bekannte Ti-Ni in Betracht. Stattdessen kann auch eine Ni-Al-Mn-Fe-Legierung oder eine Legierung auf der Basis von Cu-Zn-Al verwendet

24.12.97

werden. Die Formgedächtnis-Legierung wird bevorzugt in einer Dicke von 100 nm bis 50 μ m eingesetzt.

Bei manchen Materialkombinationen kann es zweckmäßig sein, den Bimetalleffekt des Dünnschichtverbundes zu unterdrücken. Zu diesem Zweck kann auf der freien Seite des Substrats eine Schicht mit den gleichen mechanischen Eigenschaften, aber ohne einen Formgedächtniseffekt, aufgebracht werden. Diese Schicht kann beispielsweise aus Nickel ($\alpha = 13,3 \cdot 10^{-6}$) oder Kupfer ($\alpha = 17 \cdot 10^{-6}$) bestehen und zwischen 50 nm und 50 μ m dick sein.

Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist zwischen dem Substrat und der Schicht der Formgedächtnis-Legierung eine elektrisch isolierende Schicht z. B. aus Titandioxid vorgesehen. In diesem Fall kann die Formgedächtnis-Schicht mit Hilfe Joulescher Wärme, d. h. mittels elektrischem Strom, erwärmt werden.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Figuren und einer Beschreibung eines Herstellungsverfahrens näher erläutert.

Es zeigen

Fig. 1 in schematisierter Form Herstellung und Eigenschaften des Dünnschichtverbundes;

Fig. 2 die Auslenkung des Dünnschichtverbundes;

Fig. 3 die Meßergebnisse mit einer besonderen Ausführungsform des Dünnschichtverbundes;

Fig. 4 den Verlauf der Schichtspannung in der Schicht der Formgedächtnis-Legierung in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer besonderen Ausführungsform des Dünnschichtverbundes.

Die Formgedächtnis-Legierung des Dünnschichtverbundes läßt sich durch einen PVD-Prozeß (Physical Vapour Deposition), z. B. durch Magnetronspputtern oder durch Laser-Ablation auf dem Substrat abscheiden. Dabei kann die Formgedächtnis-Schicht während des Abscheideprozesses durch erhöhte Substrattemperatur oder nach dem Abscheideprozeß mittels Wärmebehandlung kristallisiert werden.

In Figur 1 ist der Dünnschichtverbund aus dem Substrat 2 und der Formgedächtnis-Schicht 3 im spannungsfreien Zustand, der sich während des Abscheideprozesses bei erhöhter Substrattemperatur (350°C bis 700°C) oder durch nachfolgende Wärmebehandlung (bei ca. 500° bis 800°C) ergibt, dargestellt (siehe Teil a)). Optional kann eine zusätzliche Wärmebehandlung bei 400°C durchgeführt werden. Der in Teil a) und b) gezeigte Dünnschichtverbund ist durch eine Maske 1 aus einem Sauerstoff-Gettermaterial (z. B. Titan) gegen Durchbiegen fixiert. In Teil b) sind die beim Abkühlen auftretenden Spannungen bei einer Temperatur oberhalb der Martensitstarttemperatur M_s durch Pfeile symbolisiert. In der Formgedächtnis-Schicht ergeben sich Zugspannungen, im Substrat dagegen Druckspannungen.

Wesentlich am Herstellungsprozeß ist, daß sich in der Formgedächtnis-Schicht beim Abkühlen nach der Kristallisation eine laterale mechanische Spannung

$$\sigma = \frac{E_{sub} \cdot \Delta T \cdot (\alpha_{NiTi} - \alpha_{sub})}{\frac{d_{NiTi}}{d_{sub}} + \frac{E_{sub}}{E_{NiTi}}} \text{ aufbaut (siehe Fig. 1, Teil b)).}$$

Diese Spannung kann durch Verwendung eines Substrats mit niedrigerem thermischen Ausdehnungskoeffizienten aber höherem effektivem E-Modul E_{sub}' erzeugt werden. Solche Substrate sind insbesondere:

Mo	$\alpha_{sub} = 5,1 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$	$E_{sub}' = 459,4 \text{ GPa}$
W	$\alpha_{sub} = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$	$E_{sub}' = 570,8 \text{ GPa}$
Kovar	$\alpha_{sub} = 4,8 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$	$E_{sub}' = 200 \text{ GPa}$
zum Vergleich NiTi (Austenit)	$\alpha_{NiTi} = 11 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$	$E_{NiTi}' = 89 \text{ GPa}$

Die Vergrößerung der Substratdicke d_{sub} ergibt den gleichen Effekt, wie die Vergrößerung des effektiven E-Modul des Substrats.

Die gewünschte Aktorauslenkung ist jedoch proportional zu $1/(E_{sub} \cdot d_{sub}^2)$, so daß die Vergrößerung von der Substratdicke von erheblichem Nachteil ist.

Die Spannung erhöht sich während des Abkühlens, bis die Martensitstarttemperatur M_s erreicht wird. Ab diesem Moment kann sich durch Bildung energetisch günstig orientierter Martensitvarianten die Spannung je nach Formgedächtnis-Legierung um bis zu 450 MPa abbauen.

Wird ein solcher Aktor wieder über die Austenitstarttemperatur erhitzt, so baut sich diese Spannung wieder auf und der Dünnschichtverbund zeigt eine ausgeprägte Auslenkung. In Fig. 1, Teil c) und d), ist dieser Vorgang schematisch dargestellt. Teil c) zeigt den Zustand im Martensit-Bereich, Teil d) im Austenit-Bereich.

Die während des Abkühlvorgangs entstehende Zugspannung kann maximiert werden, wenn der Dünnschichtverbund zwischen zwei ebenen Platten fixiert wird. Der Schichtverbund kann dadurch dem zu erzielenden Spannungszustand nicht mehr durch Krümmung ausweichen. Für die in-situ Kristallisation ist entsprechend zur Fixierung des Dünnschichtverbundes eine Maske zu wählen, die den Beschichtungsprozeß nicht behindert. Wird als Material für die Fixierung des Verbundes ein Sauerstoff-Gettermaterial (z. B. Titan) verwendet, so kann dieses möglichen Oxidationsprozessen während der Wärmebehandlung entgegenwirken.

In manchen Legierungen auf der Basis von TiNi können bei ca. 400°C Ausscheidungen entstehen, die sich entsprechend dem gerade herrschenden Spannungszustand des Dünnschichtverbundes orientieren. Diese Ausscheidungen führen zu einer Bevorzugung bestimmter Martensitvarianten und sind damit verantwortlich für den Zweiwegeneffekt. Im oben beschriebenen Herstellungsprozeß unterstützt dieser Zweiwegeneffekt das oben beschriebene Zweiwegeverhalten im Verbund und erhöht damit den erzielbaren Effekt.

Fig. 2 zeigt ein Schema eines Dünnschichtverbundes. Der Zusammenhang zwischen der Schichtspannung σ_f und dem Krümmungsradius ρ ergibt sich aus

$$\sigma_f = E_s d_s^2 / 6(1-\nu_s) d_f \cdot \rho$$

mit

ν_s = Poissonzahl des Substrats

E_s = E-Modul des Substrats

d_s = Dicke des Substrats

d_f = Dicke der Formgedächtnis-Schicht.

Fig. 3 zeigt die Messung der Schichtspannung eines Dünnschichtverbundes bestehend aus einer 6,5 μm dicken $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{22}\text{Pd}_{28}$ -Legierung auf einem 50 μm dicke Substrat aus Molybdän. Deutlich zeigt sich hier die Nichtlinearität im Spannungsverlauf.

Der lineare Anteil vor und nach der Hysterese ist reiner Bimetalleffekt. Dieser kann durch eine Beschichtung mit einer Schicht mit gleichen mechanischen Eigenschaften, aber ohne den Formgedächtniseffekt auf der Rückseite des Dünnschichtverbundes kompensiert werden.

Formgedächtnis-Schichten der chemischen Zusammensetzung $\text{Ti}(\text{NiCu}_{20})$ zeigen einen größeren Formgedächtniseffekt (siehe hierzu Fig. 4). Auf die Kompensation des Bimetalleffekts kann in diesem Fall verzichtet werden.

Aufgrund des großen E-Moduls von Molybdän (324,8 MPa) konnten die für den Effekt notwendigen Schichtspannungen sogar auf Substraten der Stärke 8 μm erzeugt werden. Damit sind sogar gesputterte Molybdän-Schichten zur Erzeugung des Zweiwegeverhaltens anwendbar.

Aus den vorstehenden Ausführungen ergibt sich, daß der erfindungsgemäße Dünnschichtverbund insbesondere für den Einsatz als

Sensor oder Aktor eignet. Bei der Verwendung als Sensor lassen sich Temperaturen in Mikrobereichen messen. Wird der Dünn-schichtverbund als Aktor eingesetzt, können temperaturabhängig miniaturisierte Komponenten wie Mikroventile oder Mikrogreifer gesteuert werden.

Beispiel

Eine $\text{Ti}_{54}\text{NiPd}_{28}$ -Schicht auf einem $50\mu\text{m}$ Mo-Substrat wird bei 700°C krisallisiert. Beim Abkühlen beginnt sich zwischen 700°C und der Rekristallisationstemperatur von 480°C die Zugspannung in der Schicht aufzubauen. Die Temperaturdifferenz DT zwischen dieser Temperatur und der Martensitstarttemperatur $M_s = 165^\circ\text{C}$ beträgt also zwischen 535°C und 315°C . Daraus resultiert eine Schichtspannung zwischen 262MPa und 154MPa .

Der gemessene Wert für die Spannungsdifferenz zwischen Austenit- und Martensitzustand beträgt 130MPa .

Eine $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ -Schicht hat eine Martensitstarttemperatur von ca. 50°C , die Schichtspannung ist entsprechend höher und liegt zwischen 330 und 210 MPa .

Der gemessene Wert für die Spannungsdifferenz zwischen Austenit- und Martensitzustand liegt bei 320MPa .

Forschungszentrum
Karlsruhe GmbH
ANR 5661498

Karlsruhe, den 22. Dez. 1997
PLA 9792 Rü/he

Schutzansprüche:

1. Dünnschichtverbund bestehend aus einer Schicht einer Formgedächtnis-Legierung und einem Substrat, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat aus einem Metall oder einer Metall-Legierung besteht.
2. Dünnschichtverbund nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Formgedächtnis-Legierung eine Legierung auf der Basis von Ti-Ni eingesetzt wird.
3. Dünnschichtverbund nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Formgedächtnis-Legierung eine Legierung auf der Basis von Ni-Al-Mn-Fe eingesetzt wird.
4. Dünnschichtverbund nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Formgedächtnis-Legierung eine Legierung auf der Basis von Cu-Zn-Al eingesetzt wird.
5. Dünnschichtverbund nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat aus mindestens einem Metall der IV., V. und/oder VI. Nebengruppe des Periodischen Systems besteht.
6. Dünnschichtverbund nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Substrat ein Metall mit einem Invar-Effekt gewählt wird.

7. Dünnschichtverbund nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet, daß
das Substrat aus Chrom, Molybdän, Wolfram, Zirkonium, Hafnium
Tantal und/oder Niob besteht.
8. Dünnschichtverbund nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, daß
die Dicke der Schicht der Formgedächtnis-Legierung 100 nm bis
50 µm beträgt.
9. Dünnschichtverbund nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet, daß
die Dicke des Substrats 1 µm bis 1 mm beträgt.
10. Dünnschichtverbund nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet, daß
das Substrat auf seiner freien Seite mit einer Kompensations-
schicht versehen ist.
11. Dünnschichtverbund nach einem der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet, daß
zwischen der Schicht aus der Formgedächtnis-Legierung und dem
Substrat eine elektrisch isolierende Schicht vorgesehen ist.

Fig. 1

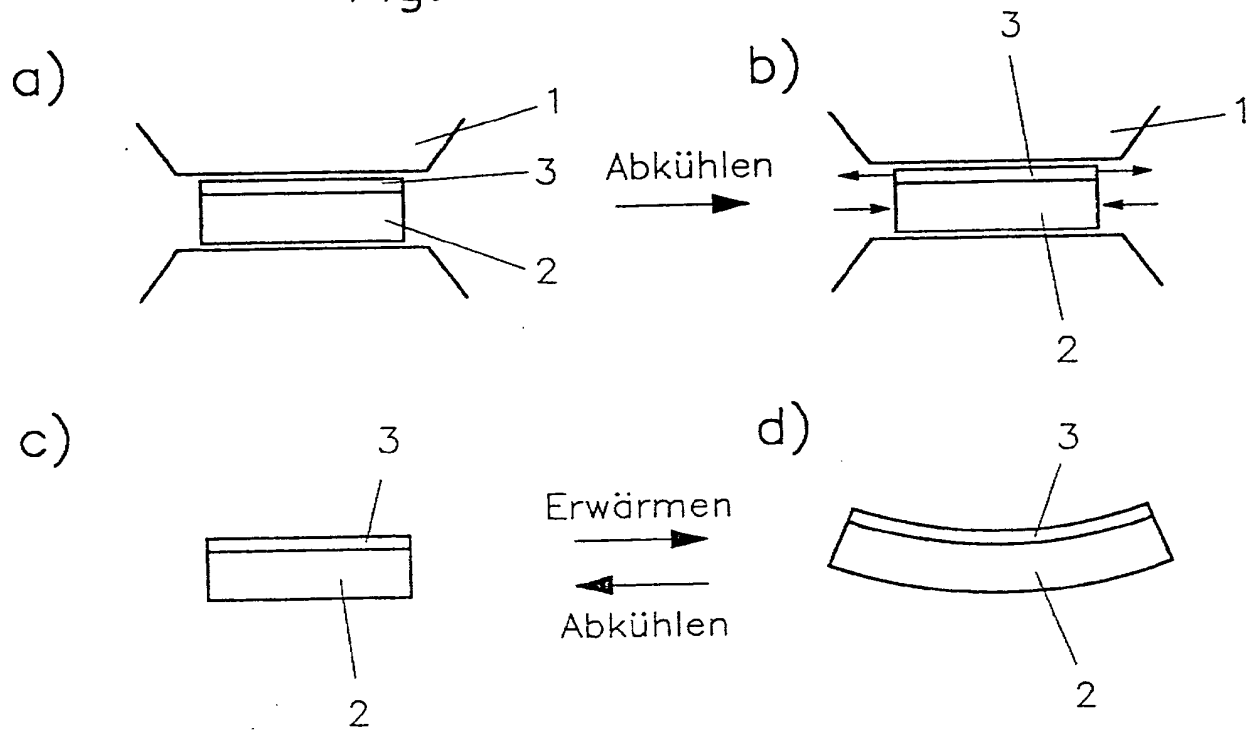


Fig. 2

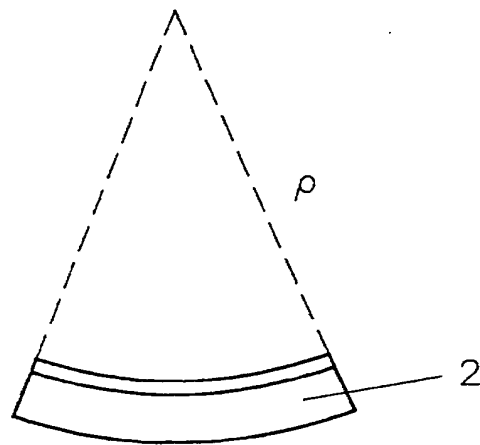


Fig. 3

6,5 μm Ti(NiPd₆₀) auf 50 μm Mo (700°C/1h→400°C/2h)

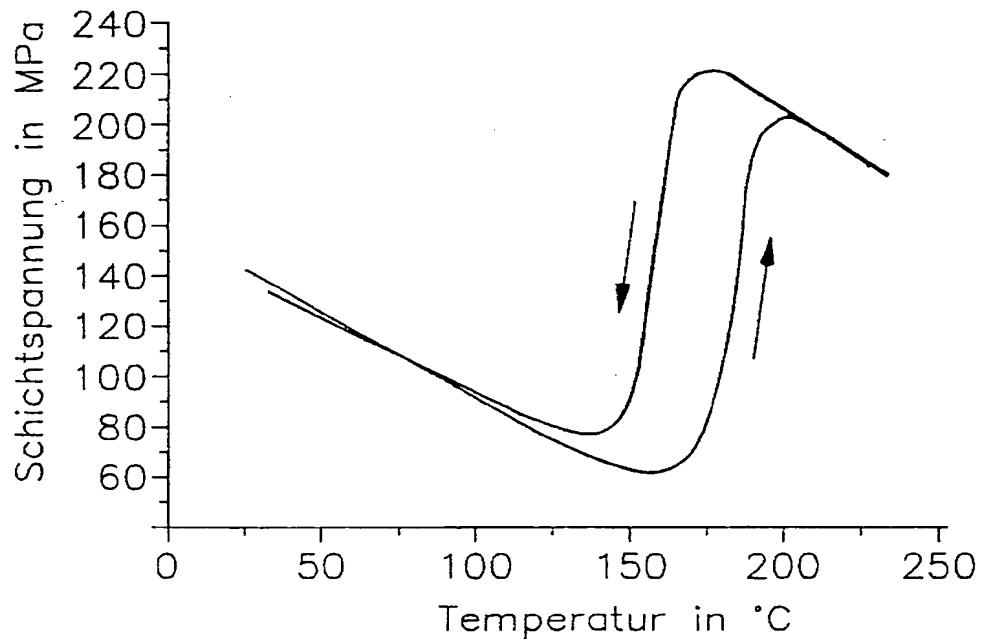
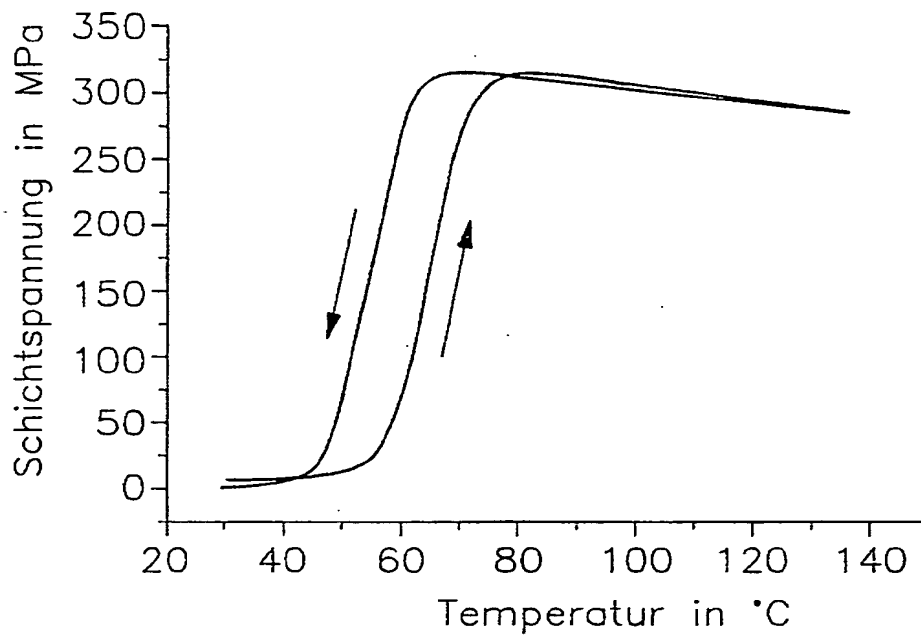


Fig. 4

5 μm TiNiCu_{15,8} auf 50 μm Mo (750°C/1h→400°C/2h)



This Page Blank (uspto)